

10/516319

DT05 Rec'd PCT/PTO 13 DEC 2004

DOCKET NO.: 262523US0X PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Bernd JAEGER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/06669

INTERNATIONAL FILING DATE: June 25, 2003

FOR: PROCESS FOR INCREASING THE SELECTIVITY OF THE HYDROGENATION OF 4,4' - DIAMINODIPHENYLMETHANE TO 4,4' -DIAMINODICYCLOHEXYLMETHANE IN THE PRESENCE OF AN N-ALKYL-4,4' -DIAMINODIPHENYLMETHANE

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 31 119.6	10 July 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/06669. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon
Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 18 SEP 2003
WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 31 119.6

Anmeldetag: 10. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Selektivitätserhöhung der Hydrierung von 4,4'-Diaminodiphenylmethan zu 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan in Gegenwart eines N-Alkyl-4,4'-Diamindodiphenylmethans

IPC: C 07 C 209/72

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Hiebinger

Verfahren zur Selektivitätserhöhung der Hydrierung von
4,4'-Diaminodiphenylmethan zu 4,4'-
Diaminodicyclohexylmethan in Gegenwart eines N-Alkyl-4,4'-
Diaminodiphenylmethans

5 Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Selektivitätserhöhung der Hydrierung von 4,4'-Diaminodiphenylmethan zu 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan aus einem Stoffgemisch, welches neben 4,4'-

10 4,4'-Diaminodiphenylmethan und gegebenenfalls seinen 2,4'- und 2,2'-Isomeren auch N-Alkyl-Derivate dieser Stoffe, insbesondere N-Methyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, enthält.

4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, auch als hydriertes Methylendianilin oder abgekürzt als 4,4'-HMDA bezeichnet, ist ein wichtiger Baustein zur Herstellung von Isocyanaten, die in verschiedenen Harzen und Lacken Anwendung finden, sowie ein Härter für Epoxidharze. 4,4'-HMDA kommt in drei Konfigurationsisomeren vor, nämlich in trans-trans-, trans-cis und cis-cis. Für das Einsatzgebiet in Harzen und Lacken wird ein 4,4'-HMDA mit einem niedrigen trans-trans-Isomerengehalt gewünscht; üblicherweise liegt dieser Gehalt unter 30 %, vorzugsweise im Bereich von 15 bis etwa 25 %.

25 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan (4,4'-HMDA) lässt sich in an sich bekannter Weise durch katalytische Hydrierung von 4,4'-Diamino-diphenylmethan (= 4,4'-Methylendianilin = 4,4'-MDA) gewinnen. Eingesetzt wird in der industriellen Praxis nicht reines 4,4'-MDA, sondern ein Reaktionsgemisch aus der Herstellung von 4,4'-MDA, das zusätzlich als Hauptkomponenten die Isomeren 2,4'-MDA und 2,2'-MDA enthält. Derartige Reaktionsgemische können herstellungsbedingt zusätzlich auch aminogruppenhaltige Mehrkernverbindungen enthalten. Zudem enthalten sie diverse N-alkylierte Verbindungen der entsprechenden aromatischen Diamine, vor allem das Mono-N-methyl-4,4'-

diaminodiphenylmethan in Gehalten von üblicherweise 0,05 - 2 %, meist 0,1 bis 1 %.

Die katalytische Hydrierung von 4,4'-MDA zu 4,4'-HMDA mit Wasserstoff an einem rutheniumhaltigen heterogenen

5 Katalysator ist in mehreren Patentanmeldungen beschrieben worden. In einer ersten Ausführungsform wird durch die Auswahl der Hydrierbedingungen etwa die Gleichgewichtszusammensetzung des Isomerengemisches aus den drei HMDA-Isomeren, die ca. 50 - 55 % des trans-trans-
10 Isomeren enthält, erzeugt. Das Produkt ist auch unter dem Begriff PACM-50 bekannt. Die Beschreibung dieser Ausführungsform ist beispielhaft dem US-Patent 3,766,272 zu entnehmen.

Da die Auftrennung der drei Stereoisomeren des HMDA
15 technisch sehr aufwendig und mit hohen Kosten belastet ist, zielt eine weitere Ausführungsform auf die direkte Herstellung eines Produktgemisches mit einem Anteil von 15 - 25 % des trans-trans-Isomeren, dem sogenannten PACM-20.

20 Für diese Verfahrensvariante sind zahlreiche Ausführungsformen bekannt, die sich vorrangig in der Wahl des Katalysators, des Trägermaterials und der Reaktionsbedingungen unterscheiden. So beschreibt das EP-Patent 0 324 190, dass sich die Hydrierung bei 50 bis 350 bar und 100 bis 190 °C durchführen lässt, wenn der
25 Trägerkatalysator eine BET-Oberfläche im Bereich von 70 bis 280 m²/g und einen mittleren Porendurchmesser d_p von 10 bis 320 Å aufweist, der Katalysator 0,1 bis 5 Gew.-% Ruthenium enthält und die Eindringtiefe mindestens 50 µm beträgt.

Das US-Patent 4,394,523 zeigt ein gattungsgemäßes Verfahren
30 zur Herstellung von 4,4'-MDA mit niedrigem trans-trans-Isomerengehalt, wobei als Trägerkatalysator Ru auf Aluminiumoxid eingesetzt und die Hydrierung bei einem H₂-Druck von mindestens 36,5 bar in Gegenwart eines aliphatischen Alkohols und Ammoniak durchgeführt wird.

Im gattungsgemäßen Verfahren gemäß EP-A 0 231 788 wird ein Rhodium und Ruthenium enthaltender Trägerkatalysator eingesetzt. Im Verfahren gemäß DE-OS 40 28 270 enthält der

Ru-Trägerkatalysator bevorzugt 1 Gew.-% Ru und zusätzlich

5 Verbindungen von seltenen Erdmetallen und Mangan und der erforderliche bevorzugte Wasserstoffdruck liegt im Bereich von 200 bis 400 bar. Schließlich lehrt die EP-A 0 639 403

eine Ausführungsform, in welcher der Ru-Trägerkatalysator durch einen speziellen Tonerdeträger gekennzeichnet ist,

10 und die Hydrierung beispielsgemäß bei einem hohen H₂-Druck von 300 bar erfolgt. Bei der Nacharbeitung dieses

Verfahrens bei wesentlich geringerem Wasserstoffdruck zeigte sich, dass hiermit 4,4'-HMDA nur in ungenügender

Ausbeute erhältlich war.

15 Die Hydrierung von 4,4'-MDA ist demzufolge zwar ein gut bekanntes Verfahren, ein besonderes Problem ergibt sich jedoch dann, wenn nicht reines 4,4'-MDA, sondern ein dieses als Hauptkomponente enthaltendes technisches Stoffgemisch, wie es aus der Herstellung von MDA aus Anilin und

20 Formaldehyd resultiert, hydriert wird. Besonders kritisch ist die Menge an anwesenden ein- oder mehrfach alkylierten aromatischen Diaminen, darunter vor allem Mono-N-methyl-4,4'-MDA.

25 Mono-N-methyl-4,4'-MDA wird durch den Hydrierprozess in Analogie zum 4,4'-MDA zu dem korrespondierenden N-methylierten cycloaliphatischen Diamin umgesetzt. Diese Verbindung lässt sich, aufgrund der zu den HMDA-Isomeren ähnlichen physikalischen Eigenschaften, aus dem Produktgemisch nur mit sehr hohem apparativen Aufwand und unter hohem Ausbeuteverlust an 4,4'-HMDA abtrennen. Dieses N-methylierte cycloaliphatische Diamin führt, auch im Spurenbereich, zu Problemen, wenn aus dem Diamin in der Weiterverarbeitung, z.B. durch Phosgenierung, das korrespondierende Diisocyanat hergestellt werden soll.

Vor diesem Hintergrund ist eine Ausführungsform der Hydrierung wünschenswert, in welcher, aus einem die MDA-Isomeren und N-Alkyl-MDA enthaltenden Stoffgemisch, bevorzugt die nicht N-alkylierten Verbindungen selektiv 5 hydriert werden.

Das US-Patent 5,360,934 beschreibt ein Verfahren, bei welchem aus verschiedenen ein oder zweikernigen aromatischen Aminen, N-alkylierten aromatischen Aminen und solche Verbindungen enthaltenden Stoffgemischen, die 10 korrespondierenden cycloaliphatischen Amine hergestellt werden. Es wird aber kein Weg aufgezeigt, aus einem Stoffgemisch mit hoher Selektivität nur die nicht N-alkylierte Komponente zu hydrieren.

Im Verfahren gemäß EP-A 0,392,435 wird die Hydrierung eines 15 MDA-Rohproduktes beschrieben wird, welches Oligomere und Formamid-Derivate des MDA enthalten kann. Die Hydrierung wird im Batch Autoklaven bis zu vollständigem Umsatz (99 - 100 %) durchgeführt. Ein Einfluß der Verfahrensführung auf eine selektive Inhibierung der Hydrierung von N-alkylierten 20 Verbindungen des MDA ist nicht erwähnt.

In der EP 0 355 272 A wird die Rh-katalysierte Hydrierung eines MDA-Rohprodukts, das alkylsubstituierte aromatische Aminen enthält erwähnt. Es wird offenbart, dass solche Verbindungen die Hydrierung der Hauptkomponente nicht 25 stören und den Katalysator nicht vergiften. Hinweise auf eine selektive Hydrierung der nicht-N-alkylierten aromatischen Amine fehlen.

Die EP 0 231 788 A lehrt ein Verfahren zur Hydrierung von MDA an einem Rh und Ru enthaltenden Katalysator. In den 30 Versuchen 29-34 wird ein Roh-MDA hydriert, welches 0,3% N-Methyl-4,4'-MDA enthält. Bei vollständigem Umsatz wird ein Produkt mit nur geringem Anteil an Hochsiedern erreicht. Auf die Hydrierung des im Roh-MDA des enthaltenen N-Methyl-4,4'-MDA und Lösung des der vorliegenden Erfindung

zugrundeliegenden Selektivitätsproblems wird nicht eingegangen.

Schließlich lehrt auch die EP 0 001 425-A die Hydrierung eines 4,4'-MDA enthaltenden Rohprodukts. Es wird erwähnt, 5 dass zweikernige Aromaten leichter hydriert werden als dreikernige, jedoch wird das Hydrierproblem der vorliegenden Erfindung nicht angesprochen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demgemäß, ein 10 Verfahren zur katalytischen Hydrierung von 4,4'-MDA zu 4,4'-HMDA aufzuzeigen, das bei möglichst hohem Umsatz der aromatischen Diamine zu einer möglichst hohen Ausbeute an resultierenden cycloaliphatischen Diaminen führt, wobei das Hydrierprodukt einen möglichst geringen Anteil an ein- oder mehrfach N-alkylsubstituierten cycloaliphatischen Diaminen 15 aufweist soll.

Eine weitere Aufgabe richtet sich darauf, die 20 Hydrierbedingungen des an sich bekannten Verfahrens zur Hydrierung von Roh-MDA derart abzuwandeln, dass die Hydrierung von N-Alkylderivaten im Roh-MDA zumindest teilweise inhibiert und damit die Selektivität bezüglich 4,4'-HMDA gesteigert wird.

Gefunden wurde ein Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan (4,4'-HMDA) durch katalytische 25 Hydrierung eines 4,4'-Diaminodiphenylmethan (4,4'-MDA) als Hauptkomponente und sein Mono-N-methyl-Derivat als Nebenkomponente enthaltenden Stoffgemisches mit erhöhter Selektivität bezüglich der Hydrierung von 4,4'-MDA in Gegenwart eines heterogenen Hydrierkatalysators bei einer 30 Temperatur im Bereich von 50 bis 220°C und einem Wasserstoffdruck im Bereich von 1 bis 30 MPa, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung vor Erreichen eines Umsatzes von 4,4'-MDA zu 4,4'-HMDA von 99 % beendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht nur zur katalytischen Hydrierung von im wesentlichen reinem 4,4'-Diaminodiphenylmethan (4,4'-MDA) mit geringem Anteil an Mono-N-methyl-4,4'-diaminodiphenylmethan geeignet, sondern 5 auch zur katalytischen Hydrierung von Reaktionsgemischen aus der Herstellung von 4,4'-MDA, welche neben 4,4'-MDA als Hauptkomponente auch eine oder mehrere isomere Verbindungen aus der Reihe 2,4'-Diamino-diphenylmethan und 2,2'-Diamino-diphenylmethan und herstellungsbedingt gegebenenfalls 10 weitere mehrkernige Verbindungen, sowie ein- oder mehrfach N-alkylierte Verbindungen der Diaminodiphenylmethane enthalten.

Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass zur Lösung der gestellten Aufgaben gegenüber 15 dem Stand der Technik weder ein besonderer Katalysator, noch besondere Zusätze, wie Ammoniak oder Alkalilaugen notwendig sind. Überraschenderweise gelingt es, die Hydrierung der N-Alkyl-MDA's durch Steuerung des Umsatzes von 4,4'-MDA zumindest teilweise zu inhibieren, so dass 20 4,4'-HMDA mit verminderter Gehalt an N-Alkyl-HMDA erhältlich ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Hydrierung bis zu einem Umsatz von 4,4'-MDA im Bereich von etwa 90 bis 98,9, insbesondere 95 bis 98 % geführt.

25 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden solche Katalysatoren ausgewählt und die Hydrierung unter solchen Bedingungen durchgeführt, welche die Gewinnung von 4,4'-HMDA mit einem trans-trans-Anteil im Bereich von 15 bis 25 %, insbesondere 18 bis 23 % erlaubt. Beispielhafte 30 Merkmale sind folgenden Dokumenten zu entnehmen:
EP 0 639 403 A2, EP 0 814 098 A2, DE 199 42 813, EP-Patentanmeldung ... (eingereicht am 29.05.2002, 010503 VO), EP 0 873 300 B1, EP0 066 211 A1, EP 0 324 190 B1.

Die Hydrierung erfolgt bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis etwa 220°C, insbesondere 70 bis 190 °C und vorzugsweise bei 90 bis 150 °C. Der H₂-Druck liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 30 MPa, insbesondere

5 beiträgt der Druck mindestens 3 MPa. Bei geeigneter Katalysatorauswahl, insbesondere Ru-Trägerkatalysatoren mit einer BET-Trägeroberfläche von kleiner 70 m²/g, ist es möglich, bei einem H₂-Druck im Bereich von 3 bis 15 MPa, insbesondere 5 bis 10 MPa zu hydrieren.

10 Bezüglich der Katalysatorauswahl wird auf den bereits zitierten Stand der Technik verwiesen. Bevorzugt werden Trägerkatalysatoren mit Ruthenium oder Rhodium oder eine Ru/Rh-Kombination als wesentlichen Aktivmetallen und einem Trägermaterial, aus der Reihe von beispielsweise

15 Aktivkohle, anorganischen Oxiden, wie insbesondere Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, ZnO und MgO, ferner Bentonit, Alumosilikaten, Kaolinen, Tonen, Kieselgur und Diatomeenerde.

20 Wie aus dem Stand der Technik bekannt ist, beeinflussen die spezifische Oberfläche, die Porenverteilung und das Verhältnis der Oberfläche des Aktivmetalls zur Oberfläche des Trägers die Effizienz des Katalysators, also seine Aktivität bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen, seine Standzeit und Selektivität bezüglich der

25 Stereoisomeren des 4,4'-HMDA. Besonders bevorzugt sind oxidische Trägerkatalysatoren mit einer BET-Oberfläche im Bereich von > 30 bis < 70 m²/g, wenn mehr als 50 % des Porenvolumens aus Makroporen (> 50 nm) und weniger als 50 % von Mesoporen (2 - 50 nm) gebildet wird. Auch Träger mit einer BET-Oberfläche kleiner 30 m², insbesondere 0,5 bis 10 m²/g sind gut geeignet. Der Ru-Gehalt des Katalysators liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%.

30 Weiterhin bevorzugt wird eine Ausführungsform, in welcher das MDA und N-Methyl-MDA enthaltende Stoffgemisch in einem

Lösungsmittel, welches seinerseits in der Hydrierung möglichst nicht alkylierend auf die im Reaktionsgemisch enthaltenen und gebildeten Amine wirkt, hydriert wird.

5 Bevorzugt wird ein Lösungsmittel in einer Menge von etwa 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Lösung des zu hydrierenden aromatischen Amins, eingesetzt.

Geeignete Lösungsmittel sind beispielhaft primäre, sekundäre und tertiäre ein- oder mehrwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n-, sek.- und tert.-

10 Butanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmono(C₁-C₃)alkylether; cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran und Dioxan; Alkane, wie n- und iso-Alkane mit 4-12 C-Atomen, z.B. n-Pantan, n-Hexan und Isooctan, und zyklische Alkane, wie Cyclohexan und Dekalin. Während Alkohole teilweise eine 15 alkylierende Wirkung ausüben können, weisen Ether diese Nachteile nicht auf.

Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Tetrahydrofuran.

Besonders bevorzugt wird eine Reaktionslösung hydriert, in welcher das Rohstoffgemisch in einer Konzentration von 5 - 20 30 % in Tetrahydrofuran vorliegt.

Die Hydrierung kann auch in Gegenwart von Ammoniak oder eines primären, sekundären oder tertiären Amins oder eines polyzyklischen Amins mit einem verbrückten N-Atom durchgeführt werden. Zweckmäßigerweise wird durch 25 orientierende Versuche sichergestellt, dass unter den gewählten Bedingungen keine unerwünschte Alkylierung und/oder Isomerisierung des 4,4'-HMDA in Richtung eines höheren trans-trans-Anteils stattfindet.

Zur kontinuierlichen Hydrierung wird ein Festbettreaktor 30 bevorzugt. Der Festbettreaktor kann als Blasensäulenreaktor betrieben werden, bevorzugt wird aber eine Rieselbettfahrweise. Vorzugsweise wird ein Rieselbettreaktor verwendet und mit einem LHSV-Wert im Bereich von 0,1 bis 5 h⁻¹ (= Liter der zu hydrierenden

Reaktionslösung des aromatischen Amins pro Liter Festbettkatalysator und Stunde) betrieben. Gemäß einer besonderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Rohrbündelreaktor 5 verwendet und dieser in Rieselbettfahrweise betrieben.

Durch die erfindungsgemäße Steuerung des Umsatzes von 4,4'-MDA zu 4,4'-HMDA, also Beendigung der Hydrierung vor Erreichen eines Umsatzes von 99 %, ist es möglich geworden, den Anteil an N-alkylierten Derivaten von 4,4'-HMDA und 10 seinen 2,4'- und 2,2'-Isomeren zu minimieren. Durch eine Reduzierung des 4,4'-MDA-Umsatzes um wenige Prozentpunkte gelingt es, den Gehalt an N-Methyl-4,4'-HMDA im hydrierten Reaktionsgemisch gegenüber dem im Roh-MDA enthaltenen 15 Gehalt an N-Methyl-4,4'-MDA um ein Mehrfaches hiervon zu reduzieren.

Beispiele

Die Hydrierung wurde kontinuierlich in einer Rieselbettanlage, bestehend aus drei seriell geschalteten 20 Reaktoren von je 2500 ml Reaktorvolumen durchgeführt. Die Anlage bestand aus einer Flüssigkeitsvorlage, den Reaktoren und einem Flüssigkeitsabscheider. Die Reaktionstemperatur wurde über Wärmeträger-Öl-Kreisläufe für jeden Reaktor getrennt eingestellt. Der Druck und Wasserstoffstrom wurden 25 elektronisch geregelt. Die Lösung des MDA-Rohgemischs in Tetrahydrofuran (THF) beziehungsweise in Methanol (MeOH), welche bei Methanol als Lösungsmittel zusätzlich 1 % Ammoniak enthielt, wurde dem Wasserstoffstrom mit einer Pumpe zudosiert und das Gemisch am Kopf des ersten Reaktors 30 aufgegeben (Rieselbett-Fahrweise). Von dort gelangte sie in gleicher Weise über alle drei Reaktoren. Nach dem Durchrieseln der Lösung durch die Reaktoren wurde in regelmäßigen Abständen nach jedem Reaktor eine Probe

genommen. Zu diesem Zweck war hinter jedem Reaktor eine getrennte Probennahmestelle vorgesehen.

Das eingesetzte Roh-MDA stand in zwei verschiedenen Qualitäten zur Verfügung.

5 Qualität A enthielt 78 Gew.-% 4,4'-MDA, 11 Gew.-% 2,4'-MDA, 0,8 Gew.-% 2,2'-MDA, 9 Gew.-% mehrkernige Hochsieder und 0,19 Gew.-% N-Methyl-4,4'-MDA.

Qualität B enthielt 97,5 Gew.-% 4,4'-MDA, 1,7 Gew.-% 2,4'-MDA, und 0,75 Gew.-% N-Methyl-4,4'-MDA.

10 In Beispiel 7 (B 7) sowie den Vergleichsbeispielen (VB 5 - 7) wurde die Reaktionslösung mehrfach in den Reaktor recycelt, um die Konzentrationsprofile der Reaktanden bei höheren Umsätzen zu bestimmen.

15 Eingesetzt wurden die Ru-Trägerkatalysatoren H 2017 H/D (Katalysator A) und B 4245 (Katalysator B) der Fa. Degussa, beide 5% Ruthenium auf Aluminiumoxidträgerextrudaten mit dem Durchmesser von 1,1 - 1,3 mm.

20 Die Ergebnisse der katalytischen Hydrierung des Gemisches aus 4,4'-MDA und N-Methyl-4,4'-MDA zu den korrespondierenden cycloaliphatischen Verbindungen 4,4'-HMDA und N-Methyl-4,4'-HMDA unter Einsatz der vorgenannten Katalysatoren folgen aus der Tabelle.

25 Der in der Tabelle angegebene Umsatz bezeichnet den Umsatz des 4,4'-MDA, 2,4'-MDA und 2,2'-MDA und der in der Reaktion beteiligten Zwischenprodukte 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-Diaminocyclohexylphenylmethan zu 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-HMDA. Ein 100 %iger Umsatz bedeutet demgemäß die Hydrierung sämtlicher aromatischer Doppelbindungen der drei MDA-Isomere. Zusätzlich ist in der Tabelle in Analogie der 30 alleinige Umsatz von 4,4'-MDA zu 4,4'-HMDA aufgenommen. Es zeigt sich allerdings kein signifikanter Unterschied zu dem Umsatzwert für alle drei MDA-Isomere.

Tabelle

Beispiel (B) Vergleichsbeispiel VB)	Katalysator	Roh-MDA Qualität	Lösungsmittel	Konzentration an Roh- MDA [Gew. %]	Temperatur (°C) Reaktor 1/2/3	Umsatz (%) (2,2',-2,4' und 4,4'- Isomer)	Umsatz (%) (nur 4,4'-Isomer)	N-Methyl-4,4'-HMDA (%)	Probennahme nach Anteil der Gesamtreaktionsstrecke
VB 1 A A THF				12,5	95/100/105	99,5	99,6	0,18	3/3
B 1 A A THF				12,5	90/95/100	98,4	98,5	0,15	3/3
B 2 A A THF				12,5	95/100/100	95,7	95,8	0,14	2/3
B 3 A A THF				12,5	90/95/100	90,8	91,0	0,12	2/3
VB 2 B A THF				12,5	95/102/105	99,9	99,9	0,19	3/3
B 4 B A THF				12,5	95/100/105	97,4	97,6	0,15	3/3
B 5 B A THF				12,5	100/105/110	95,0	95,4	0,13	3/3
VB 3 B B THF				12,5	83/98/105	98,8	98,8	0,67	3/3
VB 4 B B THF				12,5	83/98/105	99,6	99,6	0,69	3/3
B 6 B B THF				12,5	83/98/105	95,4	95,4	0,49	2/3
VB 5 A A MeOH				26	105/105/105	99,7	99,8	0,38	11/12
VB 6 A A MeOH				26	105/105/105	99,5	99,5	0,21	10/12
VB 7 A A MeOH				26	105/105/105	99,0	99,0	0,21	8/12
B 7 A A MeOH				26	105/105/105	97,0	97,0	0,16	6/12

- 5 Die Tabelle zeigt, daß eine Verringerung des Umsatzes von MDA zu HMDA um 1,3 % (von 99,5 % in VB1 zu 98,4 % in B1) eine überproportional große Verringerung in der Bildung des

N-Methyl-4,4'-HMDA von 16,6 % (von 0,18 % in VB1 zu 0,15 % in B1) hervorruft.

Noch deutlicher wird der erfindungsgemäße Effekt beim Vergleich von VB 3 und VB 4 mit B6. Während in VB3 bei einem Umsatzes von 98,8 % schon nahezu sämtliches vorhandenes N-Methyl-MDA hydriert wurde und auch bei Erhöhung des MDA - Umsatz auf 99,6 % (VB 4) keine weitere Änderung mehr feststellbar war, sind in B6 bei einem Umsatz von 95,4 % nur 72 % des N-Methyl-MDA hydriert.

10 Auch bei Verwendung eines selbst in Spuren alkylierenden Lösungsmittels ist das erfindungsgemäße Verfahren anwendbar. VB 6 und VB 7 zeigen auch hier, dass bei Umsätzen > 99 % sämtliches N-Methyl-MDA hydriert ist, während in B 7 bei einem Umsatz von 97,0 % nur 76 % hydriert sind. Erhöht man, wie in VB 5, den Umsatz darüber hinaus, so zeigt sich eine weitere Alkylierung von HMDA durch das anwesende Methanol, auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von NH₃.

20 Der erfindungsgemäße Effekt kann für beide Katalysatoren A und B in ähnlicher Art gezeigt werden. Besonders signifikant ist der Effekt, wenn man den Umsatz von 4,4-MDA zu 4,4'-HMDA in einem Bereich von 90 % bis unter 99 % hält.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan (4,4'-HMDA) durch katalytische Hydrierung eines 4,4'-Diaminodiphenylmethan (4,4'-MDA) als Hauptkomponente und sein Mono-N-methyl-Derivat als Nebenkomponente enthaltenden Stoffgemischs mit erhöhter Selektivität bezüglich der Hydrierung von 4,4'-MDA in Gegenwart eines heterogenen Hydrierkatalysators bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 220°C und einem Wasserstoffdruck im Bereich von 1 bis 30 MPa, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung vor Erreichen eines Umsatzes von 4,4'-MDA zu 4,4'-HMDA von 99 % beendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als zu hydrierendes Stoffgemisch ein Roh-MDA, enthaltend mindestens 70 Gew.-% 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 0,01 bis 2 Gew.-% N-Methyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das zu hydrierende Stoffgemisch 75 - 99 Gew.-% 4,4'-MDA, 1 - 11 Gew.-% 2,4'-MDA, weniger als 2 Gew.-% 2,2'-MDA und bis zu 1 Gew.-% N-Methyl-4,4'-MDA enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung von 4,4'-Diaminodiphenylmethan zu 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan bei einem Umsatz im Bereich von 90 % bis 98,9 %, insbesondere 95 bis 98 % beendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung bei einer Temperatur im Bereich

von 90 bis 150 °C und einem Druck im Bereich von 5 bis 15 MPa durchführt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Ru-Trägerkatalysator mit 5 einem Ru-Gehalt von 0,5 bis 10 Gew.-% verwendet.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ru-Trägerkatalysator einen Ru-Aluminiumoxid- oder Ru-Titandioxid-Trägerkatalysator verwendet, wobei der Träger eine BET-Oberfläche von 10 vorzugsweise kleiner 70 m²/g aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die katalytische Hydrierung in Gegenwart eines Lösungsmittels aus der Reihe der Ether, insbesondere Tetrahydrofuran, durchführt.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die katalytische Hydrierung in kontinuierlicher Betriebsweise in einem mit einem Ru-Trägerkatalysator befüllten Festbettreaktor durchführt, wobei der Reaktor in Rieselbettfahrweise betrieben wird.

**Verfahren zur Selektivitätserhöhung der Hydrierung von
4,4'-Diaminodiphenylmethan zu 4,4'-
Diaminodicyclohexylmethan in Gegenwart eines N-Alkyl-4,4'-
Diaminodiphenylmethans**

5 Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Selektivitätserhöhung der Hydrierung von 4,4'-Diaminodiphenylmethan (4,4'-HMDA) zu Diaminodicyclohexylmethan (4,4'-HMDA) durch katalytische Hydrierung eines 4,4'-MDA als Hauptkomponente und sein Mono-N-Methyl-Derivat als Nebenkomponente enthaltenden Gemischs.

Erfindungsgemäß wird die Hydrierung vor Erreichen eines Umsatzes von 4,4'-MDA zu 4,4'-HMDA von 99 % beendet.

15 Unter diesen Bedingungen wird ein wesentlich geringerer Anteil des N-Methyl-4,4'-MDA zu N-Methyl-4,4-HMDA hydriert.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.